



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月16日

出願番号

Application Number:

特願2001-077155

出 願 人 Applicant(s):

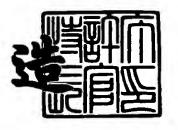
株式会社荏原製作所

荏原ユージライト株式会社

2001年 5月11日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office





## 特2001-077155

【書類名】

特許願

【整理番号】

EB2476P

【提出日】

平成13年 3月16日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B24B 21/00

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作

所内

【氏名】

本郷 明久

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作

所内

【氏名】

松田 尚起

【発明者】

- 【住所又は居所】

神奈川県藤沢市善行坂1-1-6 荏原ユージライト株

式会社内

【氏名】

君塚 亮一

【特許出願人】

【識別番号】

000000239

【氏名又は名称】

株式会社 荏原製作所

【代表者】

依田 正稔

【特許出願人】

【識別番号】

000120386

【氏名又は名称】

荏原ユージライト株式会社

【代表者】

粕谷 佳允

【代理人】

【識別番号】

100091498

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邉 勇

## 【選任した代理人】

【識別番号】

100092406

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【選任した代理人】

【識別番号】

100093942

【弁理士】

【氏名又は名称】 小杉 良二

【選任した代理人】

【識別番号】

100109896

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 友宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026996

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【包括委任状番号】 0018636

【プルーフの要否】

【書類名】

明細書

【発明の名称】

研磨液及び研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に銅を成膜して該銅を微細窪み内に埋込んだ基板を浸漬させて銅を電解研磨または化学研磨する研磨液であって、

鋼を溶解する無機酸及び/または有機酸のいずれか1種類以上と、増粘剤としての多価アルコール類、高分子多価アルコール類またはアルキレングリコールアルキルエーテル類のいずれか1種類以上を含むことを特徴とする研磨液。

【請求項2】 粘度が10cP(0.1Pa・s)以上で、導電率が20m S/cm以下であることを特徴とする請求項1記載の研磨液。

【請求項3】 銅の表面に吸着し、銅の溶解を電気的及び/または化学的に抑制する添加剤が更に含まれていることを特徴とする請求項1または2記載の研磨液。

【請求項4】 銅と強固な錯体を形成するか、または銅表面に不動態化皮膜を生成させることを助長する基本液または添加剤が更に含まれていることを特徴とする請求項1または2記載の研磨液。

【請求項5】 表面に銅を成膜して該銅を微細窪み内に埋込んだ基板の表面を研磨するにあたり、

銅のみが露出した表面を銅の溶解を抑制する研磨液中で電解研磨する工程と、

鋼のみが露出した表面、または銅が露出した表面と他の導電性物質が露出した 表面を銅の溶解を更に抑制した研磨液中で電解研磨または化学研磨する工程とを 有することを特徴とする研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、研磨液及び研磨方法に係り、特に半導体基板の表面に形成した配線 用の窪みの内部に銅(Cu)を埋め込んで銅配線を形成する際、基板上の不要な 銅を除去(研磨)するのに使用される研磨液及び研磨方法に関する。

[0002]

## 【従来の技術】

近年、半導体基板上に配線回路を形成するための金属材料として、アルミニウムまたはアルミニウム合金に代えて、電気抵抗率が低くエレクトロマイグレーション耐性が高い銅(Cu)を用いる動きが顕著になっている。この種の銅配線は、基板の表面に設けた微細凹みの内部に銅を埋込むことによって一般に形成される。この銅配線を形成する方法としては、CVD、スパッタリング及びめっきといった手法があるが、いずれにしても、基板のほぼ全表面に銅を成膜し、化学機械的研磨(CMP)により不要の銅を除去するようにしている。

[0003]

図18(a)~(c)は、この種の銅配線基板Wの製造例を工程順に示すもので、図18(a)に示すように、半導体素子を形成した半導体基材1上の導電層1aの上にSiO<sub>2</sub>からなる酸化膜や他のLow-K材膜2を堆積し、リソグラフィ・エッチング技術によりコンタクトホール3と配線用の溝4を形成し、その上にTaN等からなるバリア膜5、更にその上に電解めっきの給電層としてシード層7を形成する。

[0004]

そして、図18(b)に示すように、基板Wの表面に銅めっきを施すことで、 半導体基材1のコンタクトホール3及び溝4内に銅を充填するとともに、酸化膜 2上に銅膜6を堆積する。その後、化学機械的研磨(CMP)により、酸化膜2 上の銅膜6を除去して、コンタクトホール3及び配線用の溝4に充填させた銅膜 6の表面と酸化膜2の表面とをほぼ同一平面にする。これにより、図18(c) に示すように銅膜6からなる配線が形成される。

[0005]

#### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、図19に示すように、例えば、直径  $d_1$ が  $0.2 \mu$  m程度の微細穴 8 と、直径  $d_2$ が 1 0 0  $\mu$  m程度の大穴 9 とが混在する基板Wの表面に銅めっき を施して銅膜 6 を形成すると、めっき液や該めっき液に含有される添加剤の働き を最適化したとしても、微細穴 8 の上ではめっきの成長が促進されて銅膜 6 が盛り上がる傾向があり、一方、大穴 9 の内部ではボトムアップ性を高めためっきの

成長を行うことができないため、結果として、基板W上に堆積した銅膜6には、 微細穴8上の盛り上がり高さaと、大穴9上の凹み深さbとをプラスした段差a + bが残る。このため、微細穴8及び大穴9の内部に銅を埋込んだ状態で、基板 Wの表面を平坦化させるには、銅膜6の膜厚を十分に厚くし、しかもCMPで前 記段差a+b分余分に研磨する必要があった。

### [0006]

しかし、めっき膜のCMP工程を考えた時、めっき膜厚を厚くして研磨量を多くすればする程、CMPの加工時間が延びてしまい、これをカバーするためにCMPレートを上げれば、CMP加工時に大穴でのディッシングが生じるといった問題があった。

#### [0007]

つまり、これらを解決するには、めっき膜厚を極力薄くし、基板表面に微細穴と大穴が混在しても、めっき膜の盛り上がりや凹みを無くして、平坦性を上げる必要があるが、例えば硫酸銅浴で電解めっき処理を行った場合、めっき液や添加剤の作用だけで盛り上がりを減らすことと凹みを減らすことを両立することができないのが現状であった。また、積層中のめっき電源を一時逆電解としたり、PRパルス電源とすることで盛り上がりを少なくすることは可能であるが、凹部の解消にはならず、加えて表面の膜質を劣とすることになっていた。

#### [0008]

更に、CMP工程は、一般にかなり複雑な操作が必要で、制御も複雑であるばかりでなく、加工時間もかなり長く、しかもめっき処理と別の装置で一般に行われているため、これを省略することが強く求められていた。

今後、絶縁膜も誘電率の小さいLow-K材に変わると予想され、Low-K 材にあっては、強度が弱くCMPによるストレスに耐えられなくなるため、非接触で基板にストレスを与えることなく平坦化できるようにしたプロセスが望まれている。

なお、化学機械的電解研磨のように、めっきをしながらCMPで削るというプロセスも発表されているが、めっき成長面に機械加工が付加されることで、めっきの異常成長を促すことにもなり、膜質に問題を起こしていた。



本発明は上記に鑑みて為されたもので、基板表面に成膜された銅めっき膜を、電解研磨または化学研磨でより平坦に研磨したり、銅と銅以外の他の導電性物質とが混在している基板表面を同じ研磨レートで電解研磨または化学研磨で均一に研磨できるようにした研磨液、及びこのような研磨液を用いることで、CMP処理のものを省略したり、CMP処理の負荷を極力低減できるようにした研磨方法を提供することを目的とする。

#### [0010]

### 【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、表面に銅を成膜して該銅を微細窪み内に埋込んだ基板を浸漬させて銅を電解研磨または化学研磨する研磨液であって、銅を溶解する無機酸及び/または有機酸のいずれか1種類以上と、増粘剤としての多価アルコール類、高分子多価アルコール類またはアルキレングリコールアルキルエーテル類のいずれか1種類以上を含むことを特徴とする研磨液である。

#### [0011]

これにより、基板の表面に成膜した銅の表面を、この研磨液を用いて電解研磨または化学研磨する際に、基板表面の拡散層を増大させるとともに、分極電位をアップさせ、更に基板全面の液中導電性を抑制することで、基板の全面に渡って銅の溶解を抑制し、微細な電流密度の変動に対して敏感に反応しないようにして、高い平坦性を得ることができる。なお、これら拡散層の増大、分極電位アップ及び導電性抑制は、研磨液の粘度の値に大きく左右されることが実証されている

#### [0012]

この多価アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、プロピレング リコール、グリセリン等が、高分子多価アルコール類としては、ポリエチレング リコール、ポリプロピレングリコール等が、アルキレングリコールアルキルエー テル類としては、エチレングリコールーエチルエーテル、エチレングリコールー メチルエーテル、エチレングリコーループロピルエーテル、エチレングリコール ーフェニルエーテル、プロピレングリコールーエチルエーテル、プロピレングリ コールーメチルエーテル、プロピレングリコールーフェニルエーテル、ジプロピ レングリコールーモノメチルエーテル等が挙げられる。

### [0013]

請求項2に記載の発明は、粘度が10cP(0.1Pa・s)以上で、導電率が20mS/cm以下であることを特徴とする請求項1記載の研磨液である。

請求項3に記載の発明は、銅の表面に吸着し、銅の溶解を電気的及び/または 化学的に抑制する添加剤が更に含まれていることを特徴とする請求項1または2 記載の研磨液である。

### [0014]

これにより、銅の表面をこの研磨液を用いた電解研磨または化学研磨でより平 坦に研磨したり、銅の表面と他の導電性物質(例えば、TaN)の表面が露出し ている基板の表面を、この研磨液を用いた電解研磨または化学研磨で、銅と他の 導電性物質(例えば、TaN)とを同じ研磨レートで均一に研磨することができ る。この添加剤としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾ トリアゾール、フェナセチン等が挙げられる。

#### [0015]

請求項4に記載の発明は、銅と強固な錯体を形成するか、または銅表面に不動態化皮膜を生成させることを助長する基本液または添加剤が更に含まれていることを特徴とする請求項1または2記載の研磨液である。

これにより、銅の表面をこの研磨液を用いた電解研磨または化学研磨でより平坦に研磨したり、銅の表面と他の導電性物質(例えば、TaN)の表面が露出している基板の表面を、この研磨液を用いた電解研磨または化学研磨で、銅と他の導電性物質(例えば、TaN)とを同じ研磨レートで均一に研磨することができる。銅の表面の不動態化皮膜の生成を助長させる基本液としては、クロム酸がある。また、銅と錯体を形成する添加剤としては、例えば、EDTAやキナルジン等、基本液としてはピロリン酸等が挙げられる。

#### [0016]

請求項5に記載の発明は、表面に銅を成膜して該銅を微細窪み内に埋込んだ基板の表面を研磨するにあたり、銅のみが露出した表面を銅の溶解を抑制する研磨

液中で電解研磨する工程と、銅のみが露出した表面、または銅が露出した表面と 他の導電性物質が露出した表面を銅の溶解を更に抑制した研磨液中で電解研磨ま たは化学研磨する工程とを有することを特徴とする研磨方法である。

[0017]

これにより、基板の表面に成膜した不要な銅を電解研磨によって平坦性高く除去し、電解研磨または化学研磨で平坦性を更に高めるか、または銅と他の導電性物質(例えば、TaN)が表面に露出した時点で、この銅と導電性物質(例えば、TaN)を電解研磨または化学研磨によって均一な速度で除去して平坦化させることで、CMP処理そのものを不要となすか、またはCMP処理の負荷を極力低減することができる。

[0018]

ここで、前記他の導電性物質の表面上に残った銅を電解研磨または化学研磨で 除去する工程を有するようにしてもよい。

これにより、電解研磨によって除去されずに他の導電性物質の表面上に残った 銅を除去することで、後工程の電解研磨または化学研磨の際に、この銅の存在に よって銅の研磨レートが上がってしまうことを防止することができる。

[0019]

また、表面に残った前記他の導電性物質を除去する工程を有するようにしても よい。

これにより、電解研磨または化学研磨によって除去されずに、例えば $SiO_2$ 等の酸化膜やLow-K材膜の上に残った他の導電性物質(例えば、TaN)を CMP工程を経ることなく除去することができる。

[0020]

ここで、前記他の導電性物質を除去する工程を、銅の表面のみを不動態化させ て他の導電性物質を優先的に電解研磨または化学研磨するか、または銅と他の導 電性物質を含めた全面を不動態化させて全面を複合電解研磨する工程としてもよ い。

[0021]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

図1は、本発明の実施の形態の研磨液を使用した研磨方法を実施するのに適した配線形成装置の平面配置図を示す。この配線形成装置は、ハウジング10の内部に位置して、ロード・アンロード部11と、このロード・アンロード部11の反対側から順に配置された銅めっき処理部12、洗浄・乾燥処理部14、アニール処理部16、第1の電解または化学研磨処理部18、第2の電解または化学研磨処理部20及び洗浄・乾燥処理部22とを有し、これらの各機器を挟んだ位置に、前処理部24a、Pd付着部24b、めっき前処理部24c、無電解CoWPめっき処理部24d及び洗浄・乾燥処理部24eを有する蓋めっき処理部24が配置されている。更に、搬送経路25に沿って走行自在で、これらの間で基板の受渡しを行う搬送装置26が備えられている。

## [0022]

銅めっき処理部12は、図2に示すように、上方に開口し内部にめっき液30を保持する円筒状のめっき槽32と、基板Wを着脱自在に下向きに保持して該基板Wを前記めっき槽32の上端開口部を塞ぐ位置に配置する基板保持部34とを有している。めっき槽32の内部には、めっき液30中に浸漬されてアノード電極となる平板状の陽極板36が水平に配置され、基板Wが陰極板となるようになっている。更に、めっき槽32の底部中央には、上方に向けためっき液の噴流を形成するめっき液噴射管38が接続され、めっき槽32の上部外側には、めっき液受け40が配置されている。

#### [0023]

これにより、めっき槽32の上部に基板Wを基板保持部34で下向きに保持して配置し、陽極板(アノード)36と基板(カソード)Wの間に所定の電圧を印加しつつ、めっき液30をめっき液噴射管38から上方に向けて噴出させて、基板Wの下面(被めっき面)に垂直にめっき液30の噴流を当てることで、陽極板36と基板Wの間にめっき電流を流して、基板Wの下面にめっき膜を形成するようにしている。

#### [0024]

電解または化学研磨処理部18,20は、図3に示すように、上方に開口し内

部に研磨液(電解液または化学薬品)50を保持する円筒状の研磨槽52と、基板Wを静電チャック等の保持部54で着脱自在に下向きに保持して該基板Wを研磨槽52の上端開口部を塞ぐ位置に配置する基板保持部56とを有している。研磨槽52の内部には、研磨液50中に浸漬されてカソードとなる平板状の板体58が水平に配置され、基板Wがアノードとなるようになっている。更に、基板保持部56は、その中央部でモータ60に接続された駆動軸62の下端に連結されて基板Wと一体に回転し、板体58は、シリンダ等の往復駆動部64の往復ロッド66の先端に連結されて、この往復駆動部64の駆動に伴って水平方向に沿って往復動するよう構成されている。

## [0025]

これにより、基板Wを基板保持部56で下向きに保持して基板Wの下面(研磨面)を研磨液50に接触させた状態で、基板Wを基板保持部56と一体に回転させ、同時に板体58を往復運動させながら、板体(カソード)58と基板(アノード)Wの間に所定の電圧を印加して板体58と基板Wの間にめっき電流を流すことで、基板Wに形成されためっき膜を電解研磨し、電流を止めることで化学研磨するようにしている。

#### [0026]

なお、電解または化学研磨処理部18,20において、研磨液(化学薬品)に基板の表面を単に浸漬させることで、研磨液の腐食作用により基板の表面を化学研磨することができ、板体58と基板Wとを研磨液(電解液)に浸漬させ、これらの間に所定の電圧を印加することで基板の表面を電解研磨することができる。

#### [0027]

図4は、電解または化学研磨処理部18,20の他の例を示すもので、これは、板体58として基板Wより大径のものを使用するとともに、この板体58の中央をモータ68を備えた駆動軸70の上端に連結して、このモータ68の駆動に伴って板体58が回転するようにしたものである。

#### [0028]

次に、図5及び図6を参照して配線形成処理について説明する。この例は、前 記図18(b)に示す銅膜6を堆積させた基板Wの表面を、CMP工程を経るこ となく平坦化して銅配線を形成し、更に銅配線の表面を蓋めっきするようにした 例を示す。

[0029]

先ず、表面にシード層7を形成した基板W(図18(a)参照)をロード・アンロード部11から搬送装置26で一枚ずつ取り出し、銅めっき処理部12に搬入する(ステップ1)。

[0030]

次に、この銅めっき処理部12で、例えば電解銅めっき処理を行って、図6(a)に示すように、基板Wの表面に銅膜6を形成する(ステップ2)。この時、大穴の存在に伴う銅膜の凹みの軽減を第一優先に考え、図2に示すめっき液30として、ボトムアップ性の優れたもの、例えば硫酸銅の濃度が高く、硫酸の濃度が低いボトムアップ性の優れた組成、例えば、硫酸銅100~300g/1、硫酸10~100g/1の組成を有し、ボトムアップ性を向上させる添加剤を含有したものを使用する。ここで、ボトムアップ性とは、穴中のボトムアップ成長に優れた性質を意味する。

[0031]

そして、この銅めっき処理後の基板Wを洗浄・乾燥処理部14に搬送し洗浄して乾燥させ(ステップ3)、しかる後、洗浄・乾燥後の基板Wをアニール処理部16に搬送する。そして、銅膜6を堆積させた状態で基板Wに熱処理を施して銅膜6をアニールし(ステップ4)、しかる後、アニール後の基板Wを第1の電解または化学研磨処理部18に搬送する。

[0032]

次に、この第1の電解または化学研磨処理部18で基板Wの表面(被めっき面)に第1段の電解または化学研磨処理を施して、基板Wの表面に形成された銅膜6の研磨除去する(ステップ5)。この時、電解研磨にあっては、図3及び図4に示す研磨液(電解液)50として、銅を溶解する無機酸及び/または有機酸のいずれか1種類以上と、増粘剤としての多価アルコール類、高分子多価アルコール類またはアルキレングリコールアルキルエーテル類のいずれか1種類以上を含むことで、粘性を増加させた研磨液を使用する。

### [0033]

このように、基板Wの表面に成膜した銅膜6の表面を、増粘剤を介して粘性を増加させた研磨液50を用いて電解研磨することで、基板表面の拡散層を増大させるとともに、分極電位をアップさせ、更に基板全面の液中導電性を抑制することができる。これにより、基板Wの全面に渡って銅の溶解を抑制し、微細な電流密度の変動に対して敏感に反応しないようにして、高い平坦性を得ることができる。すなわち、これら拡散層の増大、分極電位アップ及び導電性抑制は、研磨液の粘度の値に大きく左右され、研磨液の粘度を上げることで研磨の際の平坦性を向上させることができる。この研磨液50としては、粘度が10cP(0.1Pa・s)以上で、導電率が20mS/cm以下であるものを使用することが、十分な平坦性を得る上で好ましい。また、研磨液50の温度は、30℃以下であることが好ましく、25℃以下であること更に好ましい。

## [0034]

これにより、図6(b)に示すように、バリア膜5上のシード層7と該シード層7の上の銅膜6を除去して、バリア膜5の表面を露出させ、このバリア膜5の表面とコンタクトホール3及び配線用の溝4に充填した銅膜6の表面を平坦化させて電解研磨を完了する。同一処理部で電解研磨から化学研磨に切り換えることもある。

#### [0035]

この銅の溶解する無機酸としては、例えばリン酸が、同じく有機酸としては、例えばクエン酸、シュウ酸またはグルコン酸が挙げられる。増粘剤としての多価アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等が、同じく高分子多価アルコール類としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が、同じくアルキレングリコールアルキルエーテル類としては、エチレングリコールーエチルエーテル、エチレングリコールーメチルエーテル、エチレングリコーループロピルエーテル、エチレングリコールーフェニルエーテル、プロピレングリコールーエチルエーテル、プロピレングリコールースチルエーテル、プロピレングリコールーフェニルエーテル、ジプロピレングリコールーモーメチルエーテル等が挙げられる。

[0036]

この時、電解研磨の際に印加される電流波形パルスとして、パルス波形または PRパルス波形を使用することで、研磨液中に含まれる添加剤の拡散を改善する ことができる。

[0037]

ここで、研磨液を使用して電解または化学研磨を行った時の実験結果例を図7~図9に示す。ここで、図7は、研磨液の粘度及び導電率と研磨効果の関係を、図8は、液温と研磨効果の関係を、図9は、電流波形と研磨効果の関係をそれぞれ示す。これらの図において、a-1, a-2, c-1, c-2は、下記の表1の電荷条件を示している。

[0038]

## 【表1】

a - 1	DC	5 A / d m <sup>2</sup>
a - 2	DC	1 0 A / d m <sup>2</sup>
c - 1	パルス	$5 \text{ A/dm}^2 \times 10 \text{ mSec}$
		OFF ×10mSec
c - 2	パルス	$1.0 \text{A}/\text{dm}^2 \times 1.0 \text{mSec}$
		OFF ×10mSec

図7は、基本液にリン酸を使用し、増粘剤としてジプロピレングリコールーモノメチルエーテルを添加し、水の混合で粘度を変えた研磨液を使用して研磨した時の結果を示す。この図7から、液の粘度の上昇と導電率の下降に伴って、研磨効果は上がり、粘度20~60cp、導電率17~9mS/cmの範囲で研磨効果指数がピークを示していることが判る。

[0039]

図8は、リン酸100m1、ジプロピレングリコールーモノメチルエーテル150m1、水150m1を混合した液組成を有し、温度を変えた研磨液を使用して研磨した時の結果を示す。この図8から、各電解条件によって研磨効果が変化し、液温が30  $\mathbb{C}$ 以下、特に25  $\mathbb{C}$ 以下で研磨効率が上昇することが判る。

[0040]

図9は、リン酸100ml、ジプロピレングリコールーモノメチルエーテル1

1 1

50ml、水50mlを混合した液組成を有しする研磨液を使用し、パルス波形の変化させた時の結果を示し。ここで、10/10Secは、ONが10Sec 、OFFが10Secを示している。これにより、1~20mSecのON/OFFパルス波形が望ましいことが判る。

### [0041]

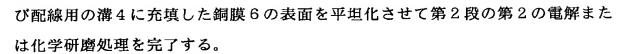
ここで、図3に示す電解または化学研磨処理部18にあっては、電解研磨処理中に基板Wを回転させ、同時に板体58を往復動させる。図4に示す電解または化学研磨処理部18にあっては、基板Wと板体58を共に同方向に回転させる。これによって、基板Wと板体58とを相対移動させ、しかも基板上の各ポイントにおける板体58との相対速度をより均一にして、基板Wと板体58との間の極間を流れる研磨液50の流れの状態をより均一に、すなわち研磨液50の流れに特異点が生じなくすることで、基板Wの局部的な研磨が増幅されて平坦性が悪くなることを防止する。なお、このことは、次の電解または化学研磨処理部における化学研磨処理にあっても同様である。

#### [0042]

次に、第1の電解または化学研磨処理部18で第1段の電解また化学研磨処理 を施した基板を第2の電解または化学研磨処理部20に搬送し、ここで基板の表 面に第2段の電解または化学研磨処理を施す(ステップ6)。この時、化学研磨 処置にあっては、研磨液(化学薬品)として、前記電解または化学研磨処理(ス テップ5)に使用した粘性を上げた研磨液に、銅の表面に吸着し、銅の溶解を化 学的に抑制する添加剤、または銅と強固な錯体を形成するか、または銅表面に不 動態化皮膜を生成させることを助長する基本液や添加剤を添加したものを使用す る。

#### [0043]

これにより、銅膜6の表面とTaN等の導電性物質からなるバリア膜5の表面を、この基本液や添加剤を添加した研磨液を用いて電解または化学研磨することで、銅膜6とバリア膜(TaN)5とを同じ研磨レートで均一に研磨することができる。これによって、図6(c)に示すように、酸化膜2上のバリア膜5を除去して酸化膜2の表面を露出させ、この酸化膜2の表面とコンタクトホール3及



## [0044]

ここで、銅の溶解を電気化学的に抑制する添加剤としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、フェナセチン等が挙げられる。また、銅表面に不動態化皮膜を生成させることを助長する基本液としては、例えば、クロム酸が、銅と強固な錯体を形成させる添加剤としては、例えば、EDTAやキナルジン等が、銅と強固な錯体を形成させる基本液としては、例えばピロリン酸が挙げられる。

## [0045]

このようにして、酸化膜またはLow-K材膜2上の不要な銅膜6とバリア膜5を電解研磨処理及び/または化学研磨処理によって除去し、酸化膜2の表面とコンタクトホール3及び配線用の溝4に充填した銅膜6の表面を平坦化させることで、CMP処理自体を省略することができる。

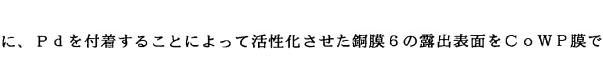
#### [0046]

次に、第2段の電解または化学研磨処理後の基板Wを洗浄・乾燥処理部22に搬送し、ここで洗浄し乾燥させ(ステップ7)、蓋めっき処理部24の前処理部24aに搬送し、ここで、基板に前処理を施す(ステップ8)。そして、銅膜6の表面にPd付着部24bでPdを付着させて銅膜6の露出表面を活性化させ(ステップ9)、しかる後、めっき前処理部24cでめっき前処理を施す(ステップ10)。次に、無電解CoWPめっき処理部24dに搬送し、ここで、活性化した銅膜6の表面にCoWPによる選択的な無電解めっきを施し、これによって、図6(d)に示すように、銅膜6の露出表面をCoWP膜Pで保護する(ステップ11)。

## [0047]

次に、この蓋めっき処理後の基板Wを洗浄・乾燥処理部24eに搬送して洗浄・乾燥処理を行い(ステップ12)、この洗浄・乾燥後の基板Wを搬送装置26でロード・アンロード部11のカセットに戻す(ステップ13)。

なお、この例では、蓋めっき処理として、CoWP無電解めっき処理を施す前



に、Pdを付着することによって活性化させた銅膜もの露出表面をCowP膜で 選択的に被覆するようにした例を示しているが、これに限定されないことは勿論 である。

[0048]

ここで、図10に示すように、前記ステップ5における電解または化学研磨処理とステップ6における電解または化学研磨処理との間に、化学研磨処理または電解研磨処理(ステップ5-1)を、ステップ6における電解または化学研磨処理とステップ7における洗浄・乾燥処理との間に、化学研磨処理または複合電解研磨処理(ステップ6-1)を行うことが好ましい。

[0049]

すなわち、基板Wの表面に電解研磨処理を施して、基板Wの表面に形成された 銅膜6を研磨除去すると(ステップ5)、研磨条件等によっては、図11(a) に示すように、バリア膜5の表面に銅6aが残ることがある。この状態で電解研 磨処理を続けると穴や配線溝中の銅のみが研磨され、バリア膜上の銅が残ってし まう。

[0050]

そこで、このような場合に、例えば電源を切って板体 5 8 と基板Wとの間に所定の電圧を印加することを止め、電解研磨処理(ステップ 6 ) に使用した研磨液を化学薬品とした化学研磨処理に切り換える(ステップ 6 - 1 )。これによって、図11(b)に示すように、バリア膜 5 の表面に残った網 6 a を除去する。

[0051]

なお、この例にあっては、電解研磨処理(ステップ6)と化学研磨処理(ステップ6-1)を同じ研磨液を使用し同じ研磨槽内で行うようにしているが、別の研磨槽内に、例えば電流密度の高いエリアに多く吸着した添加剤のインヒビタ効果により、残った銅6aを優先的に除去する添加剤を添加した研磨液(化学薬品)による化学研磨処理または同様な研磨液(電解液)による電解研磨処理を行うようにしてもよい。この添加剤としては、例えばイミダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、フェナセチン等が挙げられる。

[0052]



また、基板Wの表面にバリア膜5と銅膜6を同時に除去する化学研磨処理または電解研磨処理を施すと(ステップ6)、研磨条件等によっては、図11(c)に示すように、酸化膜またはLow-K材膜2の表面にTaN等の導電性物質5aが残ることがある。これでは、CMP処理工程自体を省略することができない

### [0053]

そこで、このような場合に、例えば、前記電解研磨処理(ステップ5)に使用した電解液に添加した添加剤よりインヒビダ効果の強い添加剤を添加した研磨液で電解または化学研磨を施したり、または銅を不動態化させる基本液を使用したり、不動態化電解条件により、電解研磨処理を施すことで、図6(c)に示すように、酸化膜またはLow-K材膜(絶縁膜)2の表面とコンタクトホール3及び配線用の溝4に充填した銅膜6の表面を平坦化させる。

### [0054]

なお、この電解または化学研磨処理の代わりに、銅膜6とTaN等の導電性物質からなるバリア膜5の全面を不動態化させて全面を同時に複合電解研磨処理で研磨除去するようにしてもよく、また電解または化学研磨処理に引き続いて、このような複合電解研磨処理を行うようにしてもよい。

#### [0055]

この複合電解研磨処理は、研磨液の中に研磨砥粒を加えることで、図12に示すように、この砥粒Gが基板Wの表面に残った銅やTaN等の突起部Pを研磨除去し、同時にTaN等の導電性物質からなるバリア膜5を電解及び化学研磨で優先的に研磨除去するようにしたもので、これにより、銅膜とTaN等の導電性物質からなるバリア膜5を同時研磨することができる。例えば、研磨仕上げ面の面粗さを100A以下とするならば、砥粒粒度は#5000以上が好ましい。

## [0056]

図13は、本発明の実施の形態の研磨液を使用した研磨方法を実施するのに適した他の配線形成装置の平面配置図を示す。この配線形成装置は、ハウジング10の内部に位置して、ロード・アンロード部11と、このロード・アンロード部11の反対側から順に配置された銅めっき処理部12、洗浄・乾燥処理部14、



第1の電解または化学研磨処理部18、第2の電解または化学研磨処理部20、 洗浄・乾燥処理部22及びアニール処理部16とを有し、更に搬送経路25に沿って走行自在で、これらの間で基板の受渡しを行う搬送装置26が備えられている。銅めっき処理部12、

研磨処理部18,20等の構成は、前述したものと同様である。

[0057]

次に、図14を参照して配線形成処理について説明する。この例は、前記図18(b)に示す銅膜6を堆積させた基板Wの表面を、CMP工程を経て平坦化して銅配線を形成するのであるが、このCMP工程における負荷を低減するようにした例を示す。仕上げの平坦化はCMP工程で行う。

[0058]

先ず、表面にシード層7を形成した基板W(図18(a)参照)をロード・アンロード部11から搬送装置26で一枚ずつ取り出し、銅めっき処理部12に搬入する(ステップ1)。

[0059]

次に、この銅めっき処理部12で、例えば電解銅めっき処理を行って、基板Wの表面に銅膜6(図18(b)参照)を形成する(ステップ2)。そして、この銅めっき処理後の基板Wを洗浄・乾燥処理部14に搬送し洗浄して乾燥させ(ステップ3)、しかる後、第1の電解または化学研磨処理部18に搬送する。

[0060]

次に、この第1の電解または化学研磨処理部18で基板Wの表面(被めっき面)に第1段の電解または化学研磨処理を施して、基板Wの表面に形成された銅膜6の研磨除去する(ステップ4)。この時、電解研磨にあっては、図3及び図4に示す研磨液(電解液)50として、前述と同様に、銅を溶解する無機酸及び/または有機酸のいずれか1種類以上と、増粘剤としての多価アルコール類、高分子多価アルコール類またはアルキレングリコールアルキルエーテル類のいずれか1種類以上を含むことで、粘性を増加させた研磨液を使用し、これによって、基板表面の拡散層を増大させるとともに、分極電位をアップさせ、更に基板全面の液中導電性を抑制して、高い平坦性を得る。



## [0061]

次に、第1段の電解研磨処理後の基板を第2の電解または化学研磨処理部20に搬送し、ここで基板の表面に第2段の電解または化学研磨処理を施す(ステップ5)。この時、化学研磨にあっては、研磨液(化学薬品)として、前述と同様に、前記電解研磨処理に使用した粘性を上げた研磨液に、銅の表面に吸着し、銅の溶解を化学的に抑制する添加剤、または銅と強固な錯体を形成するか、または銅表面に不動態化皮膜を生成させることを助長する基本材または添加剤を添加したものを使用し、これによって、銅膜6(図18(b)参照)の平坦度を更に向上させる。ここで、化学研磨処理を省略しても良い。

## [0062]

なお、この化学研磨処理の代わりに、同様な添加剤を添加した研磨液を使用した電解研磨処理を行ってよく、また電解研磨電源を切って、電解研磨処理(ステップ4)に使用した研磨液を使用した化学研磨処理を行うようにしてもよいことは、前述と同様である。そして、銅膜6の膜厚がアニールに必要な最低膜厚、例えば300nmに達した時に、化学研磨を完了し、洗浄・乾燥処理部22に搬送する。

#### [0063]

この洗浄・乾燥処理部 2 2 で基板を洗浄し乾燥させ(ステップ 6)、洗浄・乾燥後の基板Wをアニール処理部 1 6 に搬送する。そして、銅膜 6 を堆積させた状態で基板Wに熱処理を施して銅膜 6 をアニールし(ステップ 7)、しかる後、アニール後の基板Wを搬送装置 2 6 でロード・アンロード部 1 1 のカセットに戻す(ステップ 8)。

#### [0064]

そして、別の装置で基板Wの表面にCMP処理を施し(ステップ9)、これによって、コンタクトホール3及び配線用の溝4に充填させた銅膜6の表面と酸化膜2の表面とをほぼ同一平面にして、銅膜6からなる配線を形成し(図18(c)参照)、必要に応じて、前述と同様な蓋めっき処理を施す(ステップ10)。

## [0065]

この例によれば、例えば基板の表面に微細穴と大穴が混在するように場合にあ



っても、電解研磨処理1段、または電解研磨処理と化学研磨処理または電解研磨処理の少なくとも2段の研磨処理を行うことで、銅膜の平坦性を向上させ、これによって、その後のCMP加工をディッシングの発生を防止しつつ短時間で行うことができる。

[0066]

なお、電解研磨により、基板の被めっき面を平坦化させるには、基板を限りなく平らに保持するとともに、板体(カソード)を限りなく平らに加工して、両者を限りなく近接させた状態で相対運動を行わせ、同時に基板面内に研磨液の流れと電場の特異点を生じさせないことが重要である。

[0067]

図15及び図16は、この要請に応えた電解または化学研磨処理部18,20の更に他の例を示す。これは、上方に開口して内部に研磨液50を保持する円筒状の研磨槽52と、基板Wを着脱自在に下向きに保持して該基板Wを前記研磨槽52の上端開口部を塞ぐ位置に配置する基板保持部56とを有している。

[0068]

研磨槽52は、略円板状の底板部72と、この底板部72の外周端部に固着した円筒状の溢流堰部74と、この溢流堰部74の外周を囲繞して該溢流堰部74との間に研磨液排出部76を形成する外殻部78とを有しており、この研磨槽52の底板部72の上面に、研磨液50中に浸漬されてカソードとなる平板状の板体(陰極板)58が水平に配置されている。

[0069]

研磨槽52の底板部72の下面中央には、円筒状のボス部72aが一体に連接され、このボス部72aは、軸受80を介して回転軸82の上端のクランク部82aの軸心O<sub>1</sub>は、回転軸82の軸心O<sub>2</sub>から偏心量eだけ偏心した位置に位置し、このクランク部82aの軸心O<sub>1</sub>とボス部72aの軸心が一致するようになっている。また、回転軸82は、軸受85a,85bを介して外殻部78に回転自在に支承され、更に、図示していないが、底板部72と外殻部78との間に、底板部72の自転を防止する自転防止機構が備えられている。



[0070]

これによって、回転軸82の回転に伴って、クランク部82aが偏心量eを半径とした公転運動を行い、このクランク部82aの公転運動に伴って、底板部72も板体58と一体に偏心量eを半径としたスクロール運動(並進回転運動)、即ち、自転運動を阻止された偏心量eを半径とした公転運動を行うようになっている。

[0071]

ここで、図16に示すように、板体58の直径 $d_3$ は、直径 $d_4$ の基板Wがスクロール運動を行っても、この板体58の表面から基板Wが食み出すことがない大きさに設定され、また下記の研磨液供給158 b を内包する研磨液噴射領域の直径 $d_5$ は、直径 $d_4$ の基板Wがスクロール運動を行っても、この基板Wから研磨液噴射領域が食み出すことがない大きさにそれぞれ設定されている。

[0072]

底板部72の内部には、循環槽84から延び、途中に圧送ポンプ86を有する研磨液供給配管88に連通する研磨液室72bと、この研磨液室72bから上方に貫通して延びる複数の研磨液吐出孔72cが設けられている。循環槽84は、戻り配管90を介して研磨槽52の研磨液排出部76に連通している。

[0073]

一方、板体 5 8 は、例えば銅めっき膜を電解研磨する時に使用する場合には、表面の酸化膜の影響で銅との密着力が悪い材料、例えばチタンで構成されている。これにより、例えば銅めっき膜に電解研磨を施すと、溶解した銅イオンは板体(カソード)5 8 側に析出するが、板体 5 8 をチタンのような表面の酸化膜の影響で銅との密着力が悪い材料で構成することで、銅イオンを析出すると同時に銅粒子として研磨液中に浮遊させ、しかも、水素ガスの発生を防止して、平坦度に優れた研磨を行うことができる。

[0074]

更に、板体 5 8 の表面には、面内を縦及び横方向に全長に亘って直線状に延びる格子状に溝 5 8 a が設けられ、内部の各研磨液吐出孔 7 2 c に対応する位置には、この溝 5 8 a の内部に開口する複数の研磨液供給孔 5 8 b が設けられている



[0075]

これによって、電解研磨の際に、研磨液を板体58の表面に設けた溝58aから板体58と基板Wとの間の極間に供給し、この研磨液中に浮遊する粒子を遠心力の作用で溝58aの中を通過させて外方にスムーズに流出させることで、極間部には常に新たな研磨液が存在するようにすることができる。しかも、銅めっき膜を電解研磨する時に、板体58として、チタンのような表面の酸化膜の影響で銅との密着力が悪い材料を選択することで、溶解して板体側に析出する銅イオンを、析出すると同時に銅粒子として研磨液中に浮遊させ、この研磨液を溝58aを通過させてスムーズに外部に流出させることで、板体58の表面の平坦度が経時的に劣化することを防止して、板体58の平坦度を確保することができる。

[0076]

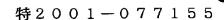
なお、この溝58aの形状は、板体58の中央部と外周部とで電流密度に差が 生じてしまうことを防止するとともに、研磨液が溝58aに沿ってスムーズに流 れるようにするため、基板Wがスクロール運動を行う場合には、格子状であるこ とが好ましく、また基板Wが往復動を行う場合には、この移動方向に沿った平行 であることが好ましい。

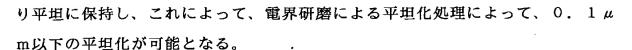
[0077]

基板保持部56は、下方に開口したハウジング92の内部に、昇降ロッド94を介して昇降自在で、かつモータ60を介してハウジング92と一体に回転するように収容されており、この基板保持部56の内部には、真空源に連通する真空室56aと、該真空室56aから下方に貫通する多数の真空吸着穴56bが設けられている。これによって、基板保持部56は、真空吸着方式で基板Wを保持するようになっている。

[0078]

基板Wには、通常小さなうねりが有り、基板の保持の仕方によっては更に変形し、この変形した状態で電界研磨による平坦化処理をしても、0.1 μ m以下の平坦化は不可能となるが、このように、真空吸着方式を採用して、基板Wをその全面に亘って吸着保持することで、基板に存在するうねりを吸収して、基板をよ





なお、この真空吸着方式の代わりに、静電チャック方式を採用して基板を保持 するようにしても良い。

[0079]

ここで、基板Wを基板保持部56で吸着保持して、基板Wを研磨処理を行う処理位置まで下降させた時、この基板Wの下面と板体58の上面との極間距離Sが、機構的に可能な限り小さく、好ましくは、1.0mm以下、更に好ましくは、0.5mm以下となるようになっている。このように、極間距離Sを、機構的に可能な限り小さく、好ましくは、1.0mm以下、更に好ましくは、0.5mm以下とすることで、基板Wの表面の研磨されるべき凸部への電流の集中を促進し、しかも、基板Wと板体58との間に面に垂直な電界を形成して、基板Wの表面(被めっき面)全面にわたって均一な平坦性を得ることができる。

[0080]

ハウジング92には、基板保持部56で基板Wを吸着保持した時、この基板Wのベベル部または周縁部と接触して、基板Wを陽極(アノード)にする電気接点96が設けられ、更に基板保持部56の下面には、基板Wを保持した時に該基板Wの上面と圧接してここをシールするパッキン98が設けられている。

[0081]

次に、電解または化学研磨処理部18,20で電解研磨処理を行う時の動作に ついて説明する。

先ず、研磨槽52内に研磨液50を供給し、この研磨液50を溢流堰部74からオーバフローさせた状態で、底板部72を板体58と共にスクロール運動させる。この状態で、前述のようにして、銅めっき等のめっき処理を施した基板Wを下向きで吸着保持した基板保持部56を基板Wを回転させつつ、電解研磨処理を行う処理位置まで下降させる。

[0082]

これにより、基板W上の各ポイントにおける板体58との相対速度をより均一にして、基板Wと板体58との間の極間を流れる研磨液50の流れの状態をより

均一に、すなわち研磨液の流れに特異点が生じないようにする。

[0083]

この状態で、例えば図17に示すように、印加時間  $t_1$ が、1 m Se c  $\sim 20$  m Se c、好ましくは10 m Se c で、印加電流密度が $2\sim 20$  A / d m  $^2$  のパルス電流を、例えば印加時間と同じ停止時間  $t_2$  をおいて、複数回に亘って印加する。すると、研磨電源投入時は、酸化溶出はまず基板上の凸部より起こり、平坦部へ降りてくる。従って、投入後、瞬時に電源をOFFにし、これを繰り返せば凸部のみの選択研磨が可能となる。

[0084]

この時、板体 5 8 の表面に設けた溝 5 8 a から板体 5 8 と基板Wとの間の極間に研磨液を供給し、この研磨液中に浮遊する粒子を遠心力の作用で溝 5 8 a の中を通過させて外方にスムーズに流出させることで、極間部には常に新たな研磨液が存在するようにする。しかも、銅めっきを電解研磨する時に、板体 5 8 として、チタンのような表面の酸化膜の影響で銅との密着力が悪い材料を選択することで、溶解して板体側に析出する銅イオンを析出すると同時に銅粒子として研磨液中に浮遊させ、この研磨液を溝 5 8 a を通過させてスムーズに外部に流出させることで、板体 5 8 の表面の平坦度が経時的に劣化することを防止して、板体 5 8 の平坦度を確保することができる。これにより、極間距離 S が変化せず、しかも水素ガスが発生することはないので、平坦性に優れた研磨が可能となる。

[0085]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の研磨液によれば、基板表面に成膜された銅めっき膜を、電解研磨または化学研磨でより平坦に研磨したり、銅と銅以外の他の導電性物質を電解研磨または化学研磨により同一の研磨レートで研磨することができる。また、本発明の研磨方法によれば、平坦性に優れた研磨を行って、CMPそのものを省略したり、CMPの負荷を極力低減することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態の研磨液及び研磨方法を使用した配線形成装置の平面配置

図である。

【図2】

図1に使用されている銅めっき処理部の概要図である。

【図3】

図1に使用されている電解または化学研磨処理部の概要図である。

【図4】

電解または化学研磨処理部の他の例を示す概要図である。

【図5】

図1に示す配線形成装置における処理工程の流れを示す図である。

【図6】

図5に示す処理工程によって銅配線を形成する時の状態を工程順に示す断面図である。

【図7】

研磨液を使用して電解または化学研磨を行った時の研磨液の粘度及び導電率と 研磨効果の関係を示すグラフである。

【図8】

同じく、液温と研磨効果の関係を示すグラフである。

【図9】

同じく、電流波形と研磨効果の関係を示すグラフである。

【図10】

図2に示す処理工程に付加される処理工程の流れを示す図である。

【図11】

図10によって銅配線を形成する時の状態を工程順に示す断面図である。

【図12】

複合電解研磨処理の説明に付する図である。

【図13】

本発明の実施の形態の研磨液及び研磨方法を使用した他の配線形成装置の平面配置図である。

【図14】

図13に示す配線形成装置における処理工程の流れを示す図である。

【図15】

電解または化学研磨処理部の更に他の例を断面図である。

【図16】

図15の電解または化学研磨処理部に使用されている板体の平面図である。

【図17】

図15に示す電解または化学研磨処理部に印加する電流パルスの例を示す図である。

【図18】

銅めっき処理によって銅配線を形成する例を工程順に示す断面図である。

【図19】

従来の基板に銅めっき処理を施した時の問題点の説明に付する断面図である。

【符号の説明】

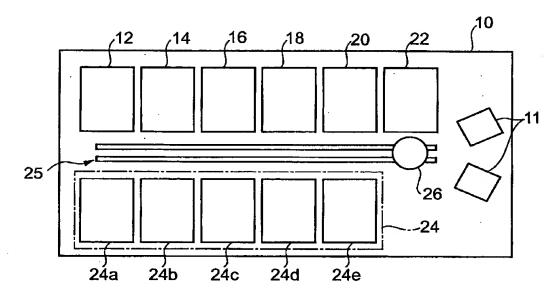
- 2 酸化膜
- 3 コンタクトホール
- 4 溝
- 5 バリア膜
- 5 a 導電性物質
- 6 銅膜
- 6 a 銅
- 7 シード層
- 10 ハウジング
- 11 ロード・アンロード部
- 12 銅めっき処理部
- 14,22 洗浄・乾燥処理部
- 16 アニール処理部
- 18,20 電解または化学研磨処理部
- 24 蓋めっき処理部
- 25 搬送経路

## 特2001-077155

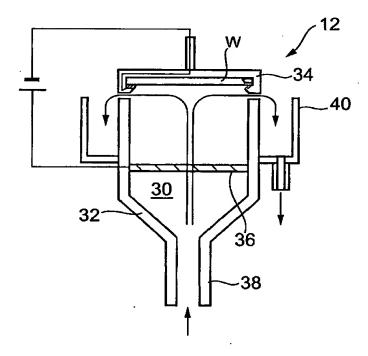
- 2 6 搬送装置
- 30 めっき液
- 32 めっき槽
- 50 研磨液
- 5 2 研磨槽

## 【書類名】 図面

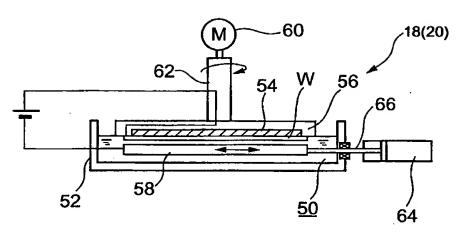
# 【図1】



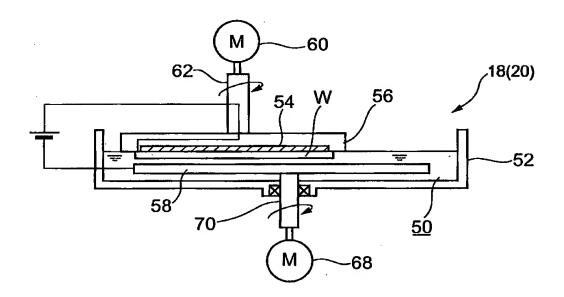
【図2】



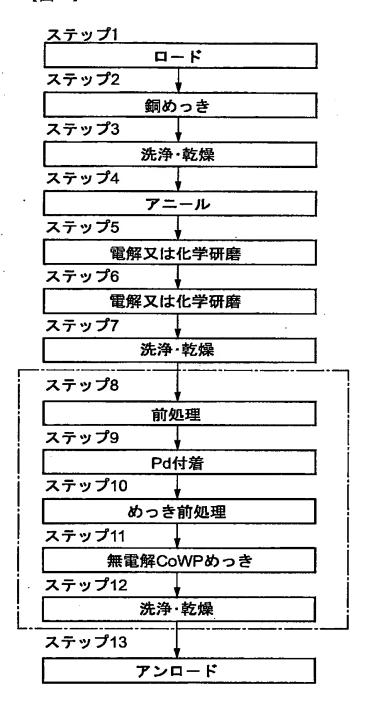
【図3】



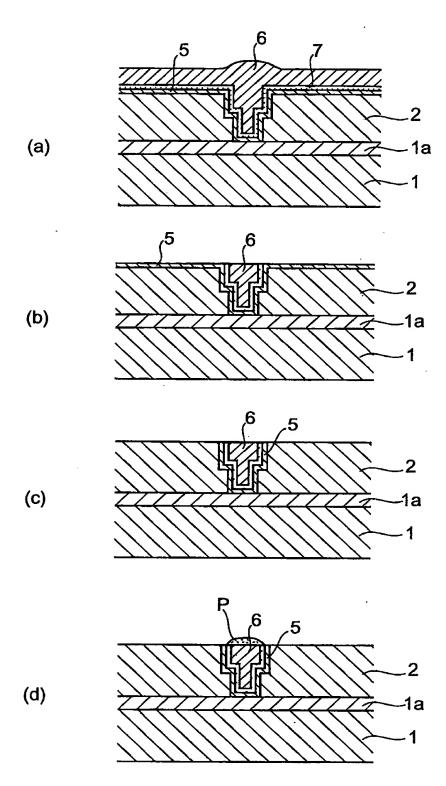
【図4】



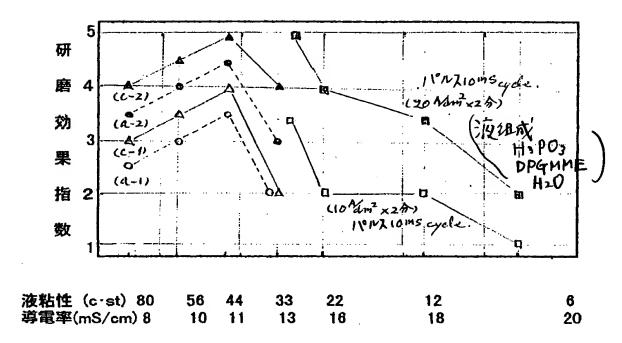
## 【図5】



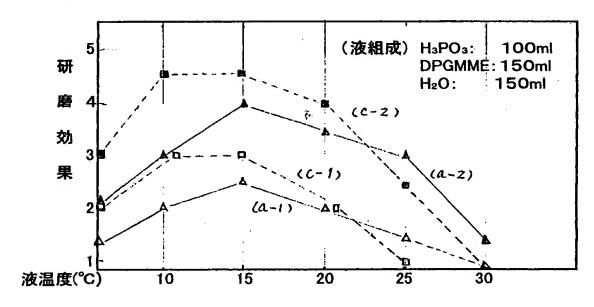
# 【図6】



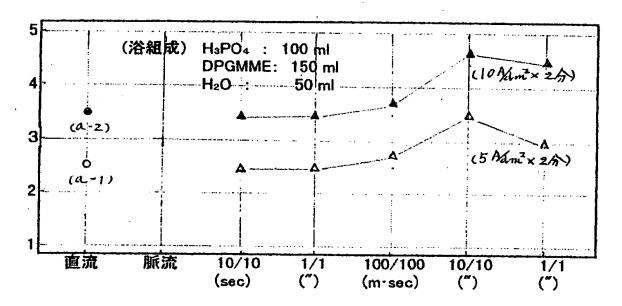
【図7】



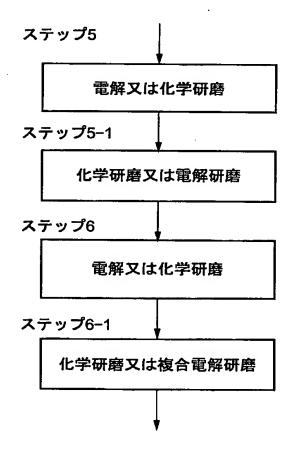
【図8】



【図9】

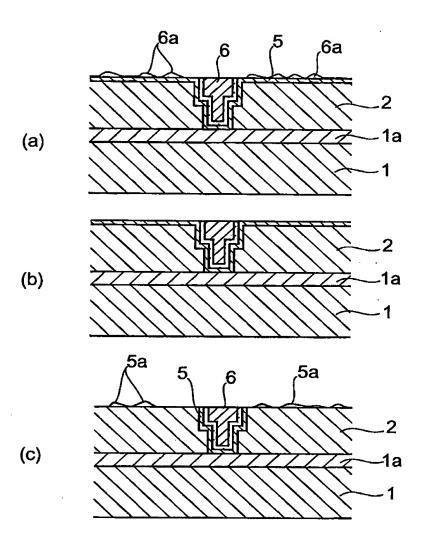


【図10】

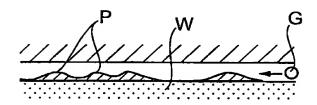


6

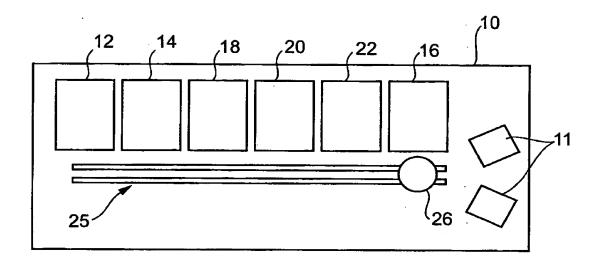
【図11】



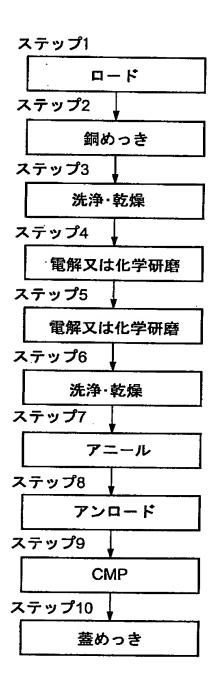
【図12】



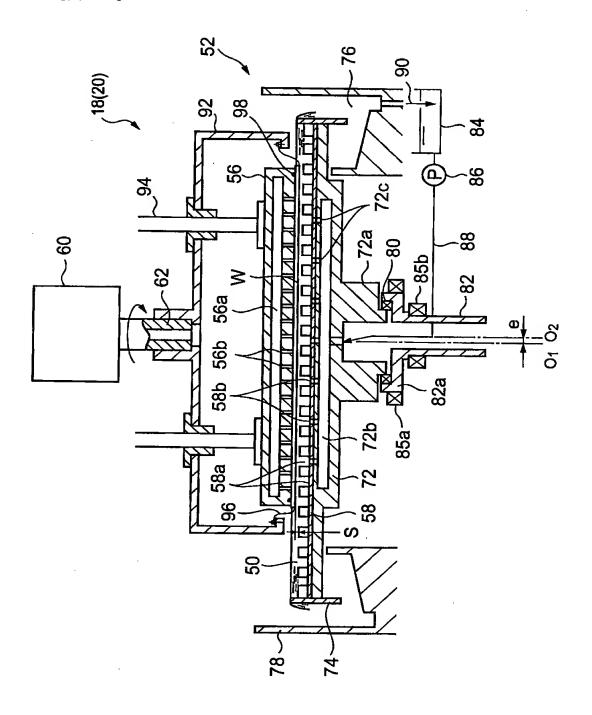
【図13】



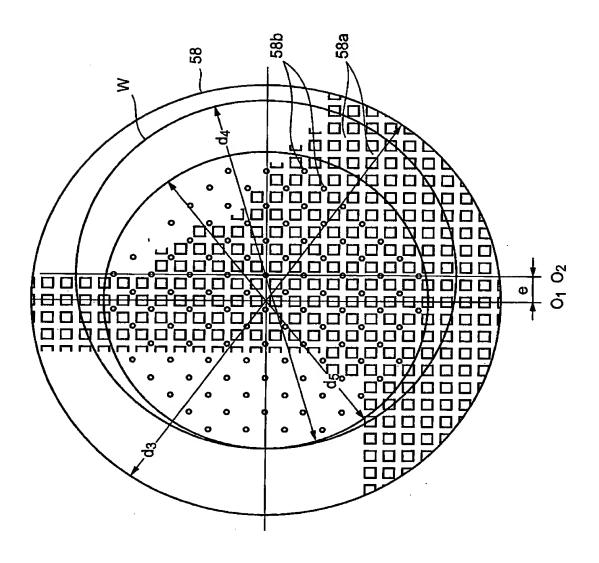
## 【図14】



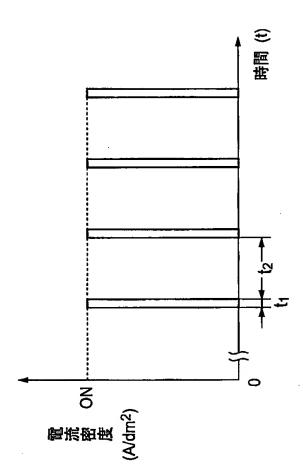
【図15】



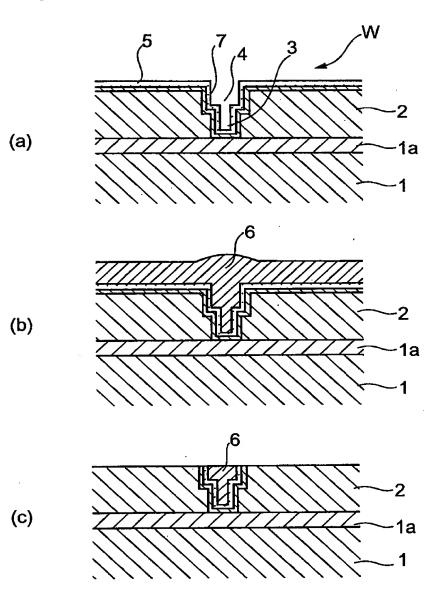
【図16】



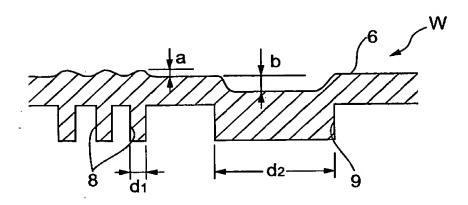
【図17】







【図19】



【書類名】 要約書

【要約】

)

【課題】 基板表面に成膜された銅めっき膜を、電解研磨または化学研磨でより 平坦に研磨したり、銅と銅以外の他の導電性物質を電解研磨または化学研磨で選 択的に研磨できるようにした研磨液、及びこのような研磨液を用いることで、C MPそのものを省略したり、CMPの負荷を極力低減できるようにした研磨方法 を提供する。

【解決手段】 表面に銅を成膜して該銅を微細窪み内に埋込んだ基板を浸漬させて銅を電解研磨または化学研磨する研磨液であって、銅を溶解する無機酸及び/または有機酸のいずれか1種類以上と、増粘剤としての多価アルコール類、高分子多価アルコール類またはアルキレングリコールアルキルエーテル類のいずれか1種類以上を含むことを特徴とする。

【選択図】 図6

## 出願人履歴情報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町11番1号

氏 名

株式会社荏原製作所

## 出願人履歴情報

識別番号

[000120386]

1. 変更年月日 1999年 4月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都台東区台東4丁目19番9号

氏 名 荏原ユージライト株式会社